

明 細 書

フラーレンの製造方法

発明の背景

【 0 0 0 1 】

本発明は、炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は熱分解させることによって、新しい炭素材料であるフラーレン（球殻状の炭素分子、例えば、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₈₈、C₉₀、C₉₂、C₉₄、C₉₆等があり、更には、トルエンやキシレン等の通常の溶媒（溶剤）に溶けない高次フラーレンも含む）を製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

近年、前記したように、球殻状の炭素分子であるフラーレンが発見され、特殊な分子構造から特異な物性を示すので、その性質及び用途開発についての研究が盛んに進められている。フラーレンは例えば、ダイヤモンドコーティング、電池材料、塗料、断熱材、潤滑材、医薬品、化粧品などの分野への応用が期待されている。フラーレンの製造方法としては、アーク放電法、抵抗加熱法、レーザー蒸発法や燃焼法等が知られているが、例えば、ベンゼンやトルエンなどの環状芳香族炭化水素を不完全燃焼させる燃焼方法は、大量のフラーレンを安価に製造する方法として期待されている。

【 0 0 0 3 】

燃焼法によってフラーレンを製造する方法として、例えば、アメリカ特許 5, 273, 729号公報やアメリカ公開特許公報US 2003/0041732号に開示されている。これらの方法においては、減圧下の反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させてフラーレンを生成させ、反応炉から発生する排ガスに含まれるフラーレンと煤状物(soot)を含む混合物（以下、単に「フラーレンを含む煤状物」と言う場合もある）を、フィルターによって回収し、この回収した混合物からフラーレンを溶媒等で分離していた。そして、特に、反応炉から発生する排ガスの温度は1500～2000℃と極めて高いので、一旦冷却手段を介して300℃以下にし、前記したフィルターを通過させて、フラーレンと煤状物との混合物を回収していた。そして、この混合物を溶媒に入れて、溶媒に溶けるフラーレ

ンと溶媒に溶けない煤状物（高分子炭素）を分離した後、溶媒中に溶けたフラーレンを分離していた。

また、例えば、日本国公開特許公報平 9 - 2 2 7 1 1 1 号公報においては、 $1 \sim 10^{-3}$ torr の高真空下で、フラーレンを含む煤状物を加熱し、フラーレンを昇華させる方法（昇華法）も知られている。

【0004】

しかしながら、大量のフラーレンを以上の製造方法によって製造しようとする、大量の排ガスを短時間で冷却する必要があり、大型の冷却手段と大量の冷却水が必要であった。この冷却手段を効率化するために、排ガスと冷却部分との接触面積を増やすと、その部分に煤や固化したフラーレンが溜まり、冷却手段が閉塞し易いという問題があった。

更には、 300°C 以下に反応炉からの排ガスの温度を下げると、煤状物のみならず、フラーレンも固化し、フィルターを介してこれらの混合物が回収されるが、混合物からフラーレンのみを回収する場合には、溶媒を使用する複数の工程を必要とし、比較的大がかりな設備を必要とする他、時間もかかるという問題があった。即ち、一般にフラーレンはベンゼン等の有機溶媒に溶解する性質を持っているものが殆どであるが、その溶解度は非常に低く、溶媒に対して 1 % 未満ではない。そのため、溶媒によるフラーレンの分離方法は、大量の溶媒を必要とするという問題がある。

昇華法によるフラーレンの分離は、 $1500 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ になった排ガスを 300°C 以下に冷却して、フラーレンを含む煤状物を回収し、更に今度はその煤状物を高真空下で高温に加熱してフラーレンを昇華させようとするので、多大の熱エネルギーの損失を伴うというものであった。

【0005】

また、 300°C 以下で回収したフラーレンを含む煤状物には、未燃の燃料や更にこれが発展した多環状芳香族化合物を含む場合がある。この多環状芳香族化合物は、ベンゾピレンに代表される様に、芳香族化合物の中でも組成的に水素原子の割合が少なく、フラーレン類と類似している。従って、フラーレン類に混在している場合にはフラーレンの反応性を阻害したり、フラーレンの固有の性質に影響

響を与える可能性がある。また、これら多環状芳香族化合物の中には人体に対して有害なものを含む場合があり、極力減少するのが好ましいと言える。なお、本明細書において、多環状芳香族化合物とは少なくとも一つの芳香環を有する単環又は多環状の芳香族化合物をいい、具体的には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ベンゾピレン等をいう。

発明の概要

【0006】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、フラーレンの大量製造の際、生成する大量のフラーレンを含む煤状物からフラーレンを効率良く分離回収するフラーレンの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

前記目的に沿う本発明に係るフラーレンの製造方法は、反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成させる第1工程と、前記反応炉からの前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流（排ガス）を、耐熱性の濾過エレメントを有する第1のフィルターに導き、前記フラーレンを気体状態で通過させて前記煤状物を回収する第2工程と、前記第1のフィルターを通過した気流の温度を下げ、前記フラーレンを固化させて前記フラーレンを分離回収する第3工程とを有する。これによって、第1のフィルターによって、排ガス中の煤状物のみを回収することができ、煤状物のないフラーレンを得ることができ、従来のように大量の溶媒を必要としないという利点がある。

【0008】

なお、この耐熱性の濾過エレメントは、例えば、金属メッシュ、焼結合金、多孔性セラミック等の600℃以上の高温に耐える物質で構成される必要がある。濾過エレメントの厚みを増加すると、濾過エレメントの強度は増すが圧力損失が大きくなるので、圧力損失を小さくすること及び十分な強度を有することを考慮すると、例えば、ステンレス鋼を用いた焼結合金性の濾過エレメントを使用するのがよい。また、濾過エレメントは、微小な炭素煤を除去する必要があるので、極めて細かい通気孔を有するものが必要であり、好ましくは、0.5～5μm（

より好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{m}$)又はそれ以下となる。

第1のフィルターを通過したフィルターの気体は、温度を下げることによって、固体となるので、回収は容易である。

【0009】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターの手前側における前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流の温度は、 600°C を超え 900°C 以下の範囲（更に、 $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ が好ましい）であるのがよい。これによって、気流中に含まれるフラーレンは気化して第1のフィルターを通過する。気流の温度を 900°C を超える温度にすると、耐熱性濾材のみでなく配管通路等のその周囲の機器も耐熱性を要求されることになり、設備費用が高騰する。

【0010】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターを通過した後の前記気流の温度は、前記気流に含まれる多環状芳香族化合物が気体状態を保つ温度に制御し、多環状芳香族化合物を含まないフラーレンを第2のフィルターを介して回収することが好ましい。これによって、多環状芳香族化合物を除いたフラーレンを簡単に回収できる。そして、この好ましい制御温度は、例えば、 300°C 以上 600°C 以下の範囲である。

【0011】

また、本発明のフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターを通過した後の前記気流の温度は、 200°C 以下に冷却し、前記気流中に含まれる固化したフラーレンを第2のフィルターによって回収することもできる。この場合、フィルターに耐熱性が要求されないので、例えば、合成樹脂素材を使用することができ、設備が安価となる。なお、フラーレン中に混在する多環状芳香族化合物については、燃焼条件を制御することによってその発生量が減らすこともできる。

【0012】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、反応炉の下部に炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解するバーナを有し、上部にフラー

レン及び煤状物を含む高温の気流を外部に排出する排気口を備えた正立型の反応炉を使用することもできるが、前記反応炉の下部に排気口が設けられ、前記反応炉の上部にバーナが設けられている倒置型の反応炉を使用することもできる。これによって、倒立型のバーナの場合には、バーナの上に煤状物が溜まるのを防止できる。

図面の簡単な説明

【0013】

図1は本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法の説明図である。図2はフラーレンを含む煤状物を加熱した際の重量減少を示したグラフである。

発明の詳細な説明

【0014】

まず、本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法を適用した製造設備10について説明する。図1に示すように、この製造設備10は燃焼法によってフラーレンを生成する反応炉11と、反応炉11から発生するフラーレン及び煤状物を含む高温の気流（以下、単に「排ガス」という場合もある）を600℃を超え900℃以下に温度調整する第1の温度調整手段12と、第1の温度調整手段12を通過した排ガスから600～900℃では固体状態（この場合は粉体）になっている煤状物を分離する第1のフィルター13と、第1のフィルター13を通過した排ガスを更に300℃以上600℃以下に温度を下げる第2の温度調整手段14と、第2の温度調整手段14を通過した排ガスからフラーレンを回収する第2のフィルター15とを有している。以下、これらについて詳しく説明する。

【0015】

この実施例では、フラーレンの生成は燃焼法を用いているので、反応炉11は、内部の圧力を大気圧に対して減圧条件、好ましくは真空に近い状態（例えば、20torr以上200torr以下（より好ましくは、30～60torr）としている。この反応炉11は、上部に炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解するバーナ16が設けられ、下部にフラーレン及び煤状物を含む高温の気流を外部に排出する排気口17が設けられている。これによって

、反応炉 11 内で生成する煤状物によってバーナ 16 の噴出口が閉塞しないという利点がある。なお、反応炉 11 の下部は、排気口 17 に向かって徐々に縮径し、反応炉 11 内で生成された煤状物を円滑に排気口 17 に吹き流す構造となっている。

【0016】

反応炉 11 の内側は温度が 1500～2000℃となるので、耐火物で内張りされ、外側は水冷された耐熱鋼又はステンレス鋼からなっている。バーナ 16 には、炭化水素燃料の一例であるトルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素燃料のガス状物に酸素ガスを混合した酸素含有燃料ガスが供給されている。なお、条件によってはアルゴンガス等の不活性ガスを燃料ガス中に加える場合もある。また、炭化水素燃料と酸素含有ガスの混合割合は、C/O（炭素／酸素のモル比）が 0.97～1.36 の範囲となるように調整し、これによって、炭化水素燃料を減圧下で不完全燃焼させて、フラレーンを生成している。

前記した炭化水素燃料としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の炭素数 6～20 の芳香族炭化水素が好適に用いられる。また、炭化水素燃料としては、これらの芳香族炭化水素に併用してヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を用いてもよい。また、2 個以上の 5 員環、2 個以上の 6 員環、又は 1 個以上の 5 員環と 1 個以上の 6 員環との混合物からなる炭化水素燃料を用いてもよい。

【0017】

反応炉 11 と第 1 のフィルター 13 の間には、第 1 の温度調整手段 12 が設けられている。この第 1 の温度調整手段 12 は、耐熱性を有する金属材料（例えば、ステンレス鋼、耐熱鋼）で構成された配管通路 18 とその外側に冷媒配管 19 を備えている。そして、反応炉 11 からのフラレーン及び煤状物を含む排ガスは、乱流状態で、排気口 17 からこの配管通路 18 に流れ込んでいる。この実施例においては、排気口 17 と配管通路 18 はそれぞれの軸心を合わせて円滑に連結されているが、配管通路 18 の外周に対して排気口 17 をその接線方向に連結し、配管通路 18 内を流れる排ガスを旋回流とすることもできる。これによって、フラレーン及び煤状物を含む排ガスは配管通路 18 内で旋回流となって、管壁に

効率的に接して冷却されている。このように、配管通路 18 内に旋回流を形成しながら排ガスを流すと、排ガス中に含まれている煤状物によって配管通路 18 が閉塞しにくいという利点がある。

【0018】

この第 1 の温度調整手段 12 によって、反応炉 11 からの排ガスは例えば 600℃を超えて 900℃以下（より、好ましくは、600～700℃）の範囲まで冷却される。温度の調整は、配管通路 18 の長さ及び冷媒（例えば、水）の供給量や温度を変えることによって調整できる。

この実施例においては、配管通路 18 の外側に螺旋状に冷媒配管 19 を形成することによって、第 1 の温度調整手段 12 を構成したが、配管通路 18 の外側をジャケット構造としてもよい。

【0019】

第 1 の温度調整手段 12 によって、所定温度に制御されたフラレン及び煤状物を含む排ガスは、第 1 のフィルター 13 に供給される。第 1 のフィルター 13 は、反応炉 11 から発生する排ガス中の固形分と気体分を分離するためのもので、内部に耐熱性の濾過エレメント 20 を備える。濾過エレメント 20 の耐熱温度はより高いことが好ましいが、実際は、気化したフラレン及び多環状芳香族化合物を通過させて、残りの煤状物（炭素系高分子成分）を回収するので、ガスの温度に応じて 600～900℃の耐熱温度を必要とする。この耐熱性を有する濾過エレメント 20 の材料としては、例えば、多孔質金属や多孔質セラミックがあるが、耐熱性を有する金属（例えば、ステンレス鋼、ハステロイ、インコネル、クロム鋼、タングステン鋼）を用いた焼結金属製のものを使用するのがよい。

【0020】

第 1 のフィルター 13 の構造は、通常集塵機等に使用される基本的にはバッグフィルター構造と同一構造となっているが、円筒状のケーシング 26 は熱媒によって加熱され、ケーシング 26 内部の温度を 600～700℃に維持している。ケーシング 26 の外側は図示しない保温材で囲まれている。これによって、ケーシング 26 内でフラレンを気化状態に維持することができる。なお、ケーシング 26 の内側に耐火材を配置し、外側を耐熱性金属とし、耐熱性金属を、外側

から熱媒によってある程度の温度（例えば、100～400℃）まで加熱し、耐火材の内表面は、反応炉11からの排出される排ガスによって600℃以上に加熱することもできる。

第1のフィルター13には、有底筒状の濾過エレメント20が使用され、この濾過エレメント20は、前述した耐熱材料によって構成されている。このような耐熱性の濾過エレメント20としては例えば、日本ボール社製焼結金属フィルターや富士フィルター社製焼結金属フィルター等が挙げられる。フィルター目開きの大きさは、フラーレンを生成させる燃焼条件や煤状物の性状によって適宜選択するが、例えば1～5μm程度である。

【0021】

第1のフィルター13には、その上部に定期的に付着した粉状の固化物である煤状物を除去するパルスジェット機構21が設けられている。このパルスジェット機構21は、高圧の不活性ガス（例えば、窒素やアルゴン）等を貯留するタンク22と、電磁弁23とを有し、電磁弁23を定期的に短時間パルスのように開けることによって、濾過エレメント20内にガスを入れ、周囲に付着した固化物を下方に落下させ、排出弁24を開けて外部に排出できるようになっている。このパルスジェット機構21から排出するガスも温度が低い場合には、濾過エレメント20の温度を下げるので、600℃以上900℃以下の温度に加熱するのが好ましい。この場合、第1の温度調整手段12の一部に管路を組み入れて、反応炉11から発生する高温の排ガスによって加熱するようにしてもよい。

第1のフィルター13の上部には、濾過エレメント20を通過したガスを外部に排出するガス出口25が設けられている。

【0022】

第1のフィルター13のガス出口25には、第2の温度調整手段14を介して第2のフィルター15が設けられている。第2の温度調整手段14は、前述した第1の温度調整手段12と基本的に同一の構造となっており、配管通路30及びその周囲に配置された冷媒配管31とを有している。この第2の温度調整手段14を介して、第1のフィルター13から排出された600℃を超え900℃以下のフラーレンを含む排ガスは、300℃以上600℃以下（300℃以上400℃以

下が更に好ましい)に温度を下けている。これによって、含まれる多環状芳香族化合物は気体状態を保持するが、フラーレンは固化して粉体となる。

この配管通路 3 0 を流れる気流も旋回流とするのが好ましく、これによって、配管通路 3 0 のフラーレンの付着を極力防止できる。配管通路 3 0 を流れる気流を旋回流とする手段は、配管通路 3 0 に対してその外周の接線方向から気流を流す他、気体入口側に適当なプロペラ状のガイド部材を設けてもよい。

【 0 0 2 3 】

第 2 のフィルター 1 5 は、第 1 のフィルター 1 3 と基本的には同一構造をしているが、ケーシング 3 2 の内側温度は 3 0 0 ~ 4 0 0 ℃ に保持され、内部の温度が、多環状芳香族化合物が気体状態を維持し、フラーレンが粉体となるように制御されている。これによって、耐熱性の材料の一例である焼結金属製の濾過エレメント 3 3 によって、フラーレンを回収できる。一方、環状芳香族化合物は気体状態で濾過エレメント 3 3 を通過し、ガス出口 3 4 から外部に排出される。なお、濾過エレメントとして、多孔質の金属又はセラミックを使用することもできる。また、第 2 のフィルター 1 5 には、第 1 のフィルター 1 3 と同一構造のバルスジェット機構 2 1 が設けられている。また、底部には、回収されたフラーレンを外部に排出可能な排出弁 2 9 が設けられている。

濾過エレメント 3 3 を通過した気体は、ガス出口 3 4 を介してガス冷却装置 3 5 に供給される。このガス冷却装置 3 5 は通常の熱交換器と、同一又は近似した構造となっている。ガス冷却装置 3 5 によって、第 2 のフィルター 1 5 から排出される排ガスを 2 0 0 ℃ 以下(好ましくは、1 5 0 ℃ 以下常温以上)に冷却すると、多環状芳香族化合物及びその他の炭化水素化合物を液化し、下部のドレーンから定期的に排出される。

【 0 0 2 4 】

このガス冷却装置 3 5 に後続する減圧装置 3 6 は通常の真空ポンプからなっている。なお、フラーレンの昇華温度は真空度によっても変化するので、供給する炭化水素燃料、酸素、不活性ガスの量から、最も効率的にフラーレンを回収できる圧力になるように減圧装置 3 6 を制御する。

なお、ガス冷却装置 3 5 の前に、更に、温度を下げることによって生成した多

環状芳香族化合物等を回収する装置を設けて、ガス冷却装置 3 5 は減圧装置 3 6 に通ずる気体を所定温度以下に冷却するためのみに使用してもよい。

【 0 0 2 5 】

前記実施例においては、第 2 のフィルター 1 5 を通過させる前の排ガスの温度を 3 0 0 ～ 6 0 0 ℃ に下げて、フラーレンのみを固化させて回収し、多環状芳香族化合物については、気体の状態で第 2 のフィルター 1 5 を通過させるようにしたが、第 2 のフィルター 1 5 を通過させる前の排ガスの温度を、例えば、1 0 0 ～ 2 0 0 ℃ とし、第 2 のフィルター 1 5 によって、フラーレンと多環状芳香族化合物の両方を捕捉するようにすることもできる。この場合、第 2 のフィルター 1 5 の濾過エレメントに、比較的安価な合成樹脂素材を使用することができる他、装置自体の保温等をしなくてもよいので、第 2 のフィルター 1 5 全体を安価に製造可能となる。この方法は、特に、多環状芳香族化合物の発生を少なくするように、反応炉 1 1 内の反応条件を設定した場合に、特に利点がある。

【 0 0 2 6 】

続いて、上記製造設備 1 0 を用いたフラーレンの製造方法について説明する。

第 1 工程

本発明の第 1 工程においては、フラーレンを含む煤状物含有気流を得る。この際、フラーレンは原料となる炭化水素燃料を反応炉 1 1 を用いて不完全燃焼させる燃焼法によって行うが、場合によっては、高熱下に炭化水素燃料を分解させる熱分解法によって製造することもできる。

フラーレン製造の際には、炭素系高分子成分、即ち、煤状物や少量の多環状芳香族化合物が同時に生ずるので、反応炉 1 1 から発生する気流、即ち、排ガスは、フラーレン、煤状物及び多環状芳香族化合物を含む。

【 0 0 2 7 】

燃焼法はフラーレンの大量生産に向き、またフラーレン合成域における最高温度が約 2 0 0 0 ℃ 程度と他の方法と比べて比較的低温であり、またフラーレンが気相の状態で存在し、フラーレン以外の、特に煤状物の多くを占める炭素系高分子成分が固体の状態で存在している温度領域が特定しやすく、フラーレンの分離

を効率的に行えるので好ましい。

燃焼法によりフラレンを製造する場合、圧力条件としては大気圧に対して減圧下で行うのが一般的であり、減圧度は適宜選択すればよい。具体的な圧力条件としては、例えば20～200 torr（更に好ましくは、30～50 torr）となるように、減圧装置36の排気量が調整されている。

反応炉11内の温度条件としては、先述した圧力条件に応じて適宜選択すればよいが、中でも1500～2000℃が好ましく、特に1700～1900℃であることが好ましい。

【0028】

フラレンの原料となる炭化水素燃料としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の炭素数6～20の芳香族炭化水素が好適に用いられる。また、炭化水素燃料としては、これらの芳香族炭化水素に併用してヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を用いても良い。

燃焼法において用いる炭化水素燃料は、同時に熱源としても作用する。即ちこの炭化水素燃料は酸素と反応して発熱してフラレンの生成が可能となる温度に上昇させると共に、炭化水素燃料が脱水素されることにより、フラレン骨格を形成するための炭素ユニットを生成するものである。炭素ユニットは一定の圧力、温度条件で集合してフラレン類を形成する。

【0029】

燃焼法において用いる酸素の使用量としては、炭化水素燃料の種類によっても若干異なるが、炭化水素燃料中の炭素の量と使用する酸素のモル比、C/Oモル比が0.97～1.36であることが好ましく、1.0～1.2であることが更に好ましい。

燃焼法における反応系には、酸素以外に、フラレンに対して不活性ガスを存在させていてもよい。本実施例において不活性ガスとは、フラレン類と実質的に反応しない気体を意味する。不活性ガスの種類としては、例えば、アルゴン、ヘリウム等がある。

【0030】

燃焼法により得られた煤状物含有気流中には、フラーレン及び多環状芳香族化合物が含まれる。これら以外の残部の煤状物は、通常、グラファイト構造を持つ炭素グラファイト構造を骨格として若干の水素原子を有する、高分子の炭化水素やカーボンブラック等（炭素系高分子成分）である。

第1工程にて得られる煤状物含有気流には、フラーレン類が5重量%以上含まれていることが好ましく、更には10%以上、特に15%以上含まれていることが好ましい。また、本実施例により製造されるフラーレン類は、フラーレン構造を有していれば炭素数に制限はないが、通常は炭素数60～84のフラーレンであり、中でもC60とC70の割合が全フラーレン中において50%以上であることが好ましい。

【0031】

第2工程

第1工程で得られるフラーレン及び煤状物を含む気流（排ガス）は、通常1500～2000℃の温度となっているので、第1のフィルター13を通過させるには、温度が高すぎる。そこで、第1の温度調整手段12を介してフラーレンが気体状態を保つ600℃を超え900℃以下の範囲に温度を下げて、第1のフィルター13を通過させる。これによって、排ガス中から煤状物は回収され、残りは、フラーレンと少量の単環又は多環状芳香族化合物を含む気体となる。

第1のフィルター13によって回収された煤状物中には少量のフラーレンを含むが、これはフラーレンを含む煤状物を溶媒に入れてフラーレンを溶解させる。この場合、煤状物中に含まれるフラーレンの量は少しであるので、溶媒の量も少しとなり、全体として使用する溶媒の量は、従来の方法に比較して大幅に減少する。なお、第1のフィルター13によって回収されたフラーレンを化学分析すると、多環状芳香族化合物については検出値以下であった。

【0032】

第3工程

第2工程で得られたフラーレンと多環状芳香族化合物を含む排ガスを更に、第2の温度調整手段14で冷却し、300～600℃（好ましくは、350～450℃）とする。これによって、フラーレンは固化し粉体となるが、多環状芳香族

化合物は気体の状態を保つ。この状態の排ガスを第2のフィルター15を用いて含まれるフラーレンを回収する。排ガス中に含まれる多環状芳香族化合物は気体のままで、第2のフィルター15を通過し、次のガス冷却装置35によって冷却されて液化（一部固化する場合もある）して回収される。ガス冷却装置35を通過した排ガスは、減圧装置36によって導かれて系外に排出される。なお、37はバルブを示す。また、第2のフィルター15を設置せず、第1のフィルター13からの排ガスを直接ガス冷却装置35に導くこともできる。この場合は、ガス冷却装置35内部でフラーレンが析出することになる。

【0033】

また、ガス冷却装置35の代わりに、以下に説明する装置を使用して、排ガス中の多環状芳香族化合物を分離し、排ガスを減圧装置36に導いてもよい。多環状芳香族化合物の析出、回収の方法は、従来公知の、気体状態物質を液化（又は固化）させて回収する技術を用いればよい。例えば、冷却した回転ドラムに気体状態の多環状芳香族化合物を含有するガスを接触させて多環状芳香族化合物を析出させ、間欠的もしくは連続的にスクレーパーで掻き取り回収する方法が挙げられる。また、回転ドラムに付着した多環状芳香族炭化水素を有機溶媒により溶解し除去・回収することができる。

【0034】

以上の実施例においては、第2のフィルターに供給する排ガスの温度を300～600℃の範囲にしたが、排ガス中の多環状芳香族化合物が極めて少量の場合、排ガスを200℃以下、例えば150℃から常温の範囲に冷却して、多環状芳香族化合物も液化させて、第2のフィルター15でフラーレンと共に回収できる。

また、前記実施例においては、上部にバーナ16を下部に排気口17を有する倒立型の反応炉11を使用した。図1に2点鎖線で示すように、下部にバーナ40を上部に排気口41を備える正立型の反応炉42を使用することができる。

【0035】

実験例

次に、本発明の作用及び効果を確認するために行った実験について説明する。

(実験 1)

炭化水素燃料の一例であるトルエンを原料として燃焼法により得られたフラーレンを含む煤状物 3.8 mg を、熱重量測定装置 (セイコー社製 T G - D T A 6 3 0 0) を用い、乾燥窒素ガス 1 0 0 c c / 分中で、室温より 2 0 ℃ 毎分にて 1 1 5 0 ℃ まで加熱し、重量の変化を測定した。得られた結果を図 2 に示す。図 2 において、左縦軸は、重量 3.8 mg に対する減量率を、右縦軸は減量率の変化率を、横軸は加熱温度を示す。図 2 に示した、重量減少を示すグラフ、及び重量変化率を示すグラフから明らかな通り、温度が 1 0 0 ℃ 以上となると重量が徐々に減少し、4 0 0 ℃ 付近から重量減少が加速されていることが判る。そして 6 0 0 ℃ 以上の高温領域においてフラーレンを含む煤状物の重量が急激に減少する。これはフラーレンの昇華温度が 4 0 0 ~ 8 0 0 ℃ である事を考慮すると、煤状物中の多量のフラーレンが昇華することで、煤状物の急激な重量減が生じたことが分かる。

【 0 0 3 6 】

(実験 2)

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実験 2 について説明する。この実験に使用した装置は、図 1 に示すフラーレンの製造設備 1 0 を使用しているが、第 2 のフィルター 1 5 は使用せず、第 1 のフィルター 1 3 から排出される排ガスを直接ガス冷却装置 3 5 に流した。炭化水素燃料としてはトルエン (純度は高い) を使用し、トルエンと酸素をバーナ 1 6 に供給する前に、ガス化したトルエンの供給路及び酸素の供給路にそれぞれ流量調節器 A、B を設け、更にそれぞれの流量調節器 A、B を通過したトルエン及び酸素を混合する混合室を設け、予め所定量で所定割合のトルエン及び酸素をバーナ 1 6 に供給できる構造としている。

【 0 0 3 7 】

この流量調節器 A、B を調整することによって、トルエンが燃焼する際の酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比 (C / O モル比) を 0.97 以上かつ 1.36 以下、好ましくは 1.0 以上かつ 1.2 以下になるように、調整した混合

ガスを作製し、この作製した混合ガスをバーナ 16 の蓄圧室内で保持して、バーナ 16 の吐出口（噴出口）から例えば、70～300 cm/秒の速度で反応炉 11 内に吐出させることで、混合ガスを炉内で安定的に供給している。混合ガスの吐出速度は、混合ガスの噴出圧力及び減圧装置 36 の排気量を調整して反応炉 11 内の圧力を制御することによって行う。

【0038】

次いで、減圧装置 36 を作動させて反応炉 11 内を排気しながら、バーナ 16 の吐出部から混合ガスを、反応炉 11 内に吐出して燃焼させる。このとき、反応炉 11 内が例えば、20 torr 以上かつ 200 torr 以下、好ましくは 30 torr 以上かつ 80 torr 以下の減圧状態に維持されるように、減圧装置 36 の排気量を調節する。トルエンと酸素の混合ガスは、炉内に供給される前に十分に予混合された状態であるため、トルエンの燃焼が均一に進行して、反応炉 11 内の温度を均一かつ高温（例えば、1500～2000℃、好ましくは 1700～1900℃）にすることができる。

また、C/O モル比及び炉内圧力を所定の範囲に制御しているため、未燃焼のトルエンが加熱されて分解する際に煤状物の生成が抑制されて、フラーレン前駆体が多量に生成する。このため、フラーレンの生成速度が向上して、フラーレンの収率を上げることができる。

【0039】

ここで、反応炉 11 内のガスの温度を更に上げるために、混合ガスを反応炉 11 内に吐出する前に予熱することが好ましい。方法としては、例えば、配管に電気や熱媒のヒーターを巻いて混合ガスが通過する際に加熱する。この予熱の温度は混合ガスが気体状態を維持する温度以上であればよく、フラーレンの収率を上げるためには極力高温の方が好ましい。ただし、自然発火による爆発等を防止するため、炭化水素燃料、即ちトルエンの自己着火温度未満にしておく。

【0040】

このフラーレンの製造設備 10 を用いて実験した例 1～例 3 を表 1 に示す。

なお、例 1～例 3 における第 1 のフィルター 13 の入口側温度は、第 1 の温度調整手段 12 を制御することによって、フラーレン及び煤状物を含む気流（排ガ

ス)の温度を制御した。

フラーレンの量は、液体クロマトグラフィーによって測定し、煤状物中の多環状芳香族化合物の量は、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

表1からも分かるように、第1のフィルター13に供給される排ガスの温度を570℃にすると(例1の場合)、排ガス中の多環状芳香族化合物が気化して濾過エレメント20を通過し、フラーレンと煤状物のみが回収されることが分かる。

また、第1のフィルター13に供給される排ガスの温度を630℃にすると(例2の場合)、第1のフィルター13で捕捉されるフラーレンの量が減少し、第1のフィルター13の後段に配置されたガス冷却装置35に溜まるフラーレンの量が増えることになる。これは、第1のフィルター13の後段に第2のフィルター15を設け、第1のフィルター13からの排ガスを冷却すると、フラーレンが回収できることになる。

また、例3の場合には、第1のフィルター13に供給される温度を90℃とした。

【0041】

【表1】

| | 例1 | 例2 | 例3 |
|------------------------------|------|--------------------|-------|
| トルエン流量 mol/hr | 68.7 | 171.75 | 68.7 |
| C/Oモル比 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |
| 炉内圧力 torr | 40 | 40 | 40 |
| 第1のフィルター入口温度 °C | 570 | 630 | 90 |
| 煤状物の生成量 g/hr | 200 | 500 | 230 |
| 煤状物質中の多環状芳香族化合物 ppm | 57.6 | 測定限界 (50ppm) 以下 | 348.6 |
| 第1のフィルター内で捕集された煤状物質中のフラーレン % | 21 | 14.5 | 20 |
| ガス冷却装置内で回収された煤状物質中のフラーレン % | 不明 | 98.5 | — |

特 許 請 求 の 範 囲

1. 反応炉内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成させる第1工程と、

前記反応炉からの前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を、耐熱性の濾過エレメントを有する第1のフィルターに導き、前記フラーレンを気体状態で通過させて前記煤状物を回収する第2工程と、

前記第1のフィルターを通過した気流の温度を下げて前記フラーレンを固化させて前記フラーレンを分離回収する第3工程と、

を有することを特徴とするフラーレンを製造する方法。

2. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターの手前側における前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流の温度は、600℃を超え900℃以下の範囲であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

3. 請求項2記載のフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターを通過した後の前記気流の温度は、前記気流に含まれる多環状芳香族化合物が気体状態を保つ温度に制御し、多環状芳香族化合物を含まないフラーレンを第2のフィルターを介して回収することを特徴とするフラーレンの製造方法。

4. 請求項3記載のフラーレンの製造方法において、前記制御された気流の温度は300℃以上600℃以下の範囲であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

5. 請求項2記載のフラーレンの製造方法において、前記第1のフィルターを通過した後の前記気流の温度は、200℃以下に冷却し、前記気流中に含まれる固化したフラーレンを第2のフィルターによって回収することを特徴とするフラーレンの製造方法。

6. 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記反応炉の下部に、前記フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を外部に排出する排気口が設けられていることを特徴とするフラーレンの製造方法。

7. 請求項6記載のフラーレンの製造方法において、前記反応炉の上部に、炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解するバーナが設けられ

ていることを特徴とするフラーレンの製造方法。

要 約

反応炉 1 1 内で炭化水素燃料を不完全燃焼させるか又は炭化水素燃料を熱分解することにより、フラーレン及び煤状物を含む高温の気流を生成させる。そして、この反応炉 1 1 からのフラーレン及び煤状物を含む高温の気流を、温度調整手段 1 2 を用いて 6 0 0 ℃ を超え 9 0 0 ℃ 以下の範囲に冷却し、この気流を第 1 のフィルターに導いて、煤状物を除去する。この第 1 のフィルターを通過した気流の温度を下げて、フラーレンを固体として回収する。この場合、必要に応じて第 2 のフィルターを使用する。